

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 29 日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/067961 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 9/00 (2006.01) A63B 37/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
- (74) 代理人: 伊丹 勝, 外(ITAMI, Masaru et al.); 〒1020073
東京都千代田区九段北 4 丁目 2 番 1 1 号 第 2 星光
ビル 3 0 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022374
- (22) 国際出願日: 2005 年 12 月 6 日 (06.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-370739
2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004) JP
特願 2004-370740
2004 年 12 月 22 日 (22.12.2004) JP
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部
興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒
7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6
Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡本 尚美
(OKAMOTO, Naomi) [JP/JP]; 〒2908550 千葉県市原
市五井南海岸 8 番の 1 宇部興産株式会社千葉石油化
学工場内 Chiba (JP). 石口 康治 (ISHIGUCHI, Kouji)
[JP/JP]; 〒2908550 千葉県市原市五井南海岸 8 番の 1
宇部興産株式会社千葉石油化学工場内 Chiba (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION AND GOLF BALL EMPLOYING THE SAME

(54) 発明の名称: ゴム組成物及びそれが含まれたゴルフボール

(57) Abstract: A rubber composition which has excellent suitability for roll processing while retaining hardness and high impact resilience and is suitable for use in golf balls. The rubber composition is characterized by comprising: a base polymer comprising (A) 20-99 parts by weight of high-cis polybutadiene which has been synthesized with a cobalt catalyst and has a Mooney viscosity of 50-70 and a molecular weight distribution (weight-average molecular weight (Mw)/number-average molecular weight (Mn)) of 2.5-3.8 and (B) 80-1 part by weight of high-cis polybutadiene having a Mooney viscosity of 30-70 synthesized with a catalyst which is not a cobalt catalyst; and a cocrosslinking agent incorporated in the base polymer.

(57) 要約: 硬度や高反発性を維持しつつロール加工性に優れたゴルフボールに好適なゴム組成物を提供することを目的とする。(A) コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度 50~70 で且つ分子量分布 (重量平均分子量 (Mw) / 数平均分子量 (Mn)) が 2.5~3.8 のハイスポリブタジエン 20~99 重量部、及び (B) コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度 30~70 のハイスポリブタジエン 80~1 重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物である。



WO 2006/067961 A1

明 細 書

ゴム組成物及びそれが含まれたゴルフボール

技術分野

- [0001] 本発明は、ゴルフボール、タイヤにおけるトレッド・サイドウォール等のタイヤ外部部材及びカーカス・ベルト・ビード等のタイヤ内部部材、防振ゴム・ベルト・ホース・免震ゴム等の工業用品、並びに紳士靴、婦人靴、及びスポーツシューズ等の履物などに用いられているゴム組成物であって、特にゴルフボールに用いられるゴルフボール用ゴム組成物及びゴルフボールに関する。

背景技術

- [0002] ポリブタジエンは、いわゆるマイクロ構造として、1,4-位での重合で生成した結合部分(1,4-構造)と1,2-位での重合で生成した結合部分(1,2-構造)とが分子鎖中に共存する。1,4-構造は、更にシス構造とトランス構造の二種に分けられる。一方、1,2-構造は、ビニル基を側鎖とする構造をとる。
- [0003] 重合触媒や重合条件によって、上記のマイクロ構造が異なったポリブタジエンが製造されることが知られており、それらの特性によって種々の用途に使用されている。
- [0004] 特に、分子量分布が比較的狭く、分子のリニアリティ(線状性)の高いハイスポリブタジエンは、耐摩耗性、耐発熱性、反発弾性の優れた特性を有する。分子量分布が同程度であるハイスポリブタジエンのリニアリティの指標としては、 T_{cp}/ML_{1+4} が用いられる。 T_{cp} は、濃厚溶液中での分子の絡合いの程度を示し、 T_{cp}/ML_{1+4} が大きい程、分岐度は小さく線状性は大きい。
- [0005] ゴルフボールは糸巻きとソリッドに分類され、糸巻きボールのソリッドセンターやソリッドボールでは従来ポリブタジエン等の基材ゴムに不飽和カルボン酸金属塩などの不飽和結合を有するモノマーを共架橋剤として配合し、過酸化物および金属酸化物を配合したものが用いられている。
- [0006] ゴルフボールの基材ゴムとして使用されるポリブタジエンゴムは、一般に高反発性と共に加工性の優れたものが要求されているが、ムーニー粘度を高くすると反発性は向上するが加工性が悪化し、分子量分布を広げると加工性は向上するが反発性が

低下するという二律背反の関係にある。

[0007] 加工性と反発性とを両立させることを目的として、ポリブタジエンゴムの改良が試みられ種々の提案がなされている。例えば特開昭63-275356号公報、特開平2-177973号公報などには、高ムーニー粘度で分子量分布の広いNi系触媒等で合成されたポリブタジエンゴムが開示されている。特公平6-80123号公報には、低ムーニー粘度のポリブタジエンゴムと高ムーニー粘度のポリブタジエンゴムのブレンドを使用する方法等が開示されている。しかしながら更に高反発性を有し且つ加工性に優れたものが要望されている。

[0008] また、ゴルフボール用のゴム基材として、シス含量が97%以上のポリブタジエンゴスを錫化合物で変性したものをを用いることが、特開平7-268132号公報に開示されている。しかしながら、従来のハイスポリブタジエンに較べて、架橋密度において変わらない、さらに耐久性の改良が望まれるところがある。

[0009] また、本発明者らによる特開平2001-40040号公報には、1, 2-含量を適度に含有するポリブタジエンが飛行距離が大きいゴルフボールとして開示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] しかしながら、従来のポリブタジエンからなるゴルフボール用ゴム組成物の中には、硬度や高反発性を維持しつつ、押出し物の寸法安定性に優れているものはなく、また硬度や高反発性を維持しつつ、ロール加工性に優れているものがない。そこで、本発明は、押出し物の寸法安定性に優れ、硬度が高く反撥弾性の大きいゴルフボールなどに好適なゴム組成物を提供することを第1の目的とする。また、硬度や高反発性を維持しつつロール加工性に優れたゴルフボールなどに好適なゴム組成物を提供することを第2の目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記第1の目的を達成するため、本発明は、(A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイスポリブタジエン80～1重量部

が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物である。

[0012] また、上記第2の目的を達成するため、本発明は、(A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度30～42で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイスポリブタジエン80～1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物である。

[0013] また、本発明は、(A)のハイスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする上記のゴム組成物に関する。

[0014] また、本発明は、(A)のハイスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)が55万～70万、数平均分子量(Mn)が15万～30万であることを特徴とする上記の組成物に関する。

[0015] また、本発明は、(B)のハイスポリブタジエンの合成触媒がニッケル系或いはネオジウム系であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする上記のゴルフボール用ゴム組成物に関する。

発明の効果

[0016] 本発明におけるゴム組成物は、特定のハイスポリブタジエン及び共架橋剤で構成されており、押出し物の寸法安定性に優れ、硬度が高く反撥弾性の大きいゴルフボールなどに好適なゴム組成物が提供される。また、本発明におけるゴム組成物は、特定のハイスポリブタジエン及び共架橋剤で構成されており、適度な硬度で高反発性を維持しつつ加工性に優れたゴルフボールなどに好適なゴム組成物が提供される。

発明を実施するための最良の形態

[0017] 本発明は、(A)コバルト系触媒を用いて合成されたムーニー粘度30～42又は50～70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイスポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を

10～50重量部を配合してなることを特徴とするゴム組成物に関する。

- [0018] また、該ハイスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0であることが好ましい。
- [0019] 該ハイスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)が40万～54万、数平均分子量(Mn)が10万～25万であることが好ましい。
- [0020] 該ハイスポリブタジエンのシス1.4含有量が95%以上であることが好ましい。
- [0021] 本発明の(A)コバルト系触媒を用いて合成されたポリブタジエンは、下記の特性を有する。ムーニー粘度は、50～70、好ましくは55～65である。ムーニー粘度が50以下であると反発弾性が低下し、70以上であるとロール作業性が悪くなるので、好ましくない。また、ムーニー粘度は、30～42、好ましくは35～40である。ムーニー粘度が上記範囲より大きいと、ロール加工性が低下し、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなる場合があり好ましくない。
- [0022] 分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は、2.5～3.8、好ましくは、2.6～3.5である、より好ましくは2.6～3.2である。分子量分布が上記範囲より大きいと、反発弾性が低下し、上記範囲より小さいとロール加工性が悪くなる場合があり好ましくない。
- [0023] 5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0で好ましくは、2.0～4.0である、より好ましくは2.1～3.5である。Tcp/ML比が上記範囲より大きいと、素ゴムのコールドフロー性が大きくなり、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなり好ましくない。
- [0024] シス1.4含有量が95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シス1.4含有量が上記以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。
- [0025] 上記のポリブタジエンは、コバルト系触媒により製造することができる。コバルト系触媒組成物としては、コバルト化合物、ハロゲン含有有機アルミニウム化合物、及び水からなる触媒系をあげることができる。
- [0026] コバルト化合物としては、コバルトの塩や錯体が好ましく用いられる。特に好ましいものは、塩化コバルト、臭化コバルト、硝酸コバルト、オクチル酸(エチルヘキサン酸)コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、マロン酸コバルト等のコバルト塩や、コバ

ルトのビスアセチルアセトネートやトリシアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステルコバルト、コバルト塩のピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。

[0027] ハロゲン含有機アルミニウムとしては、トリアルキルアルミニウムやジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイド、アルキルアルミニウムジクロライド等をあげることができる。

[0028] 具体的な化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムを挙げることができる。

[0029] さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハロゲン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。これらの有機アルミニウム化合物は、二種類以上併用することができる。

[0030] ブタジエンモノマー以外にイソプレン、1,3-ペンタジエン、2-エチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、2-メチルペンタジエン、4-メチルペンタジエン、2,4-ヘキサジエンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ブテン-2、イソブテン、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等の非環状モノオレフィン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状モノオレフィン、及び／又はスチレンや α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、1,5-ヘキサジエン等の非共役ジオレフィン等を少量含んでいてもよい。

[0031] 重合方法は、特に制限はなく、1,3-ブタジエンなどの共役ジエン化合物モノマーそのものを重合溶媒とする塊状重合(バルク重合)、又は溶液重合などを適用できる。溶液重合での溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族系炭化水素、*n*-ヘキサン、ブタン、ヘプタン、ペンタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シ

クロヘキサン等の脂環式炭化水素、上記のオレフィン化合物やシス-2-ブテン、トランス-2-ブテン等のオレフィン系炭化水素、ミネラルスピリット、ソルベントナフサ、ケロシン等の炭化水素系溶媒、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒等が挙げられる。

- [0032] 中でも、トルエン、シクロヘキサン、あるいは、シス-2-ブテンとトランス-2-ブテンとの混合物などが好適に用いられる。
- [0033] 重合温度は-30~150℃の範囲が好ましく、30~100℃の範囲が特に好ましい。重合時間は1分~12時間の範囲が好ましく、5分~5時間が特に好ましい。
- [0034] 所定時間重合を行った後、重合槽内部を必要に応じて放圧し、洗浄、乾燥工程等の後処理を行う。
- [0035] 本発明の(B)コバルト系以外の触媒で合成されたポリブタジエンは、下記の特性を有する。ムーニー粘度は、30~70、好ましくは30~65、より好ましくは30~60である。ムーニー粘度が上記範囲より大きいと、ロール加工性が低下し、上記範囲より小さいと反発弾性が低くなる場合があり好ましくない。
- [0036] シス1,4含有量が95%以上であることが好ましく、97%以上が特に好ましい。シス1,4含有量が上記以下であると反発弾性が低下するので好ましくない。上記のポリブタジエンはコバルト系以外の触媒により製造することができる。コバルト系以外の触媒としては、ニッケル系或いはネオジウム系などの触媒をあげることができる。
- [0037] ニッケル系触媒としては、ニッケル化合物-有機アルミニウム化合物からなる触媒系などが挙げられる。
- [0038] ニッケル化合物としては、ナフテン酸ニッケル、ギ酸ニッケル、オクチル酸ニッケル、ステアリン酸ニッケル、クエン酸ニッケル、安息香酸ニッケル、トルイル酸ニッケルなどの有機酸塩、ニッケルアセチルアセトナートなどの有機錯化合物、アルキルベンゼンスルホン酸ニッケル、ニッケルオキシボレートなどが挙げられ、中でも、オクチル酸ニッケルが好ましい。
- [0039] 有機アルミニウム化合物としては、ハロゲン含有アルミニウム化合物、トリアルキルアルミニウム化合物及びそれらを水と反応させることによって得られるアルミノキサン化合物などが挙げられる。

- [0040] ハロゲン含有アルミニウム化合物として、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジブロマイドなどのアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。
- [0041] 具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどが挙げられる。
- [0042] トリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。
- [0043] アルミノキサン化合物としては、上記のハロゲン含有アルミニウム、トリアルキルアルミニウムを水と反応させて得られるアルミノキサンが挙げられる。
- [0044] これらの有機アルミニウム化合物は、単独で用いてもよく、いくつかを組み合わせ用いてもよい。
- [0045] ネोजウム系触媒として、ネोजウム化合物、有機アルミニウム化合物、及び水からなる触媒系などを挙げることができる。
- [0046] ネोजウム化合物としては、塩化物、臭化物、硝酸塩、バーサチック酸(シェル化学の商品名であって、カルボキシル基が主に3級炭素原子に結合しているカルボン酸)塩、オクチル酸塩、2-エチルヘキサン酸塩、ナフテン酸塩、酢酸塩、トリフルオロ酢酸塩、マロン酸塩等の脂肪酸塩や、モノアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトネート、トリスアセチルアセトネート、アセト酢酸エチルエステル錯体、ハロゲン化物のトリアリールフォスフィン錯体、トリアルキルフォスフィン錯体、ピリジン錯体やピコリン錯体等の有機塩基錯体、ジエチルエーテル錯体やテトラヒドロフラン錯体、ジオキサン錯体などのエーテル錯体、もしくはエチルアルコール錯体などが挙げられる。
- [0047] 中でも、バーサチック酸塩、オクチル酸塩、ナフテン酸塩、トリフルオロ酢酸塩などの脂肪酸塩が好ましい。

- [0048] 有機アルミニウム化合物としては、ハロゲン含有アルミニウム化合物、アルキルアルミニウム水素化物、トリアルキルアルミニウム、及び上記化合物と水との反応生成物などが挙げられる。
- [0049] ハロゲン含有アルミニウム化合物として、ジアルキルアルミニウムクロライド、ジアルキルアルミニウムブロマイドなどのジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムセスキクロライド、アルキルアルミニウムセスキブロマイドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド、アルキルアルミニウムジクロライド、アルキルアルミニウムジブロマイドなどのアルキルアルミニウムジハライド等が挙げられる。
- [0050] 具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、ジシクロヘキシルアルミニウムモノクロライド、ジフェニルアルミニウムモノクロライドなどが挙げられる。
- [0051] アルキルアルミニウム水素化物として、ジアルキルアルミニウムハイドライド、アルキルアルミニウムセスキハイドライド、アルキルアルミニウムジハイドライド等が挙げられる。
- [0052] 具体的化合物としては、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムセスキハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。
- [0053] トリアルキルアルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどが挙げられる。
- [0054] 有機アルミニウム化合物と水との反応生成物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノブロマイド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジクロライドをそれぞれ水と反応させて得られるアルモキサンが挙げられる。
- [0055] 上記の有機アルミニウム化合物は単独で用いても良く、2種類以上組み合わせて用いても良い。

- [0056] 上記触媒系に、非配位性アニオンとカチオンからなるイオン性化合物を併用してもよい。非配位性アニオンとしては、例えば、テトラ(フェニル)ボレート、テトラ(フルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。
- [0057] 一方、カチオンとしては、カルボニウムカチオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオンなどを挙げることができる。
- [0058] カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリス(置換フェニル)カルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリス(置換フェニル)カルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(トルイル)カルボニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。
- [0059] アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。
- [0060] ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。
- [0061] 該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。
- [0062] 中でも、イオン性化合物としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラキス(フルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。この中でも特に、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートが好ましい。
- [0063] イオン性化合物は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0064] 本発明のベースポリマーは、上記の(A)ハイシスポリブタジエン20～99重量部および(B)ハイシスポリブタジエン80～1重量部を配合して得られる。好ましくは、(A)30～95重量部および(B)ハイシスポリブタジエン70～5重量部を配合して得られる。
- [0065] 本発明のゴム組成物は、上記の特性を有するポリブタジエンを含むベースポリマー100重量部に対し、共架橋剤を10～50重量部を配合してなることを特徴とする。
- [0066] ゴム組成物に配合される共架橋剤は、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の1価または2価の金属塩であることが好ましく、その具体例としては、たとえばジアクリル酸亜鉛、塩基性メタクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛などが挙げられる。これらの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩は、そのまま基材ゴムなどと混合する通常の方法以外に、あらかじめ酸化亜鉛などの金属酸化物を練り混んだゴム組成物中にアクリル酸、メタクリル酸などの α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸を添加し練り混んでゴム組成物中で α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸と金属酸化物とを反応させて、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の金属塩としたものであってもよい。
- [0067] 上記共架橋剤の配合量は、基材ゴム100重量部に対して10～50重量部であることが好ましい。共架橋剤の配合量が上記範囲より少ない場合は、架橋が十分に進行せず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐久性も悪くなる。また、共架橋剤の配合量が上記範囲より多くなると、コンプレッションが大きくなりすぎるため打球感が悪くなる。
- [0068] 本発明において、ゴム質部分を構成することになるゴム組成物には、上記の共架橋剤以外にも、パーオキサイド類が必須成分として配合されることが好ましい。
- [0069] このパーオキサイド類は、ゴムおよび共架橋剤の架橋、グラフト、重合などの開始剤として作用する。このパーオキサイド類の好適な具体例としては、たとえばジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどが挙げられる。
- [0070] このパーオキサイド類の配合量は、基材ゴム100重量部に対して0.2～5重量部が好ましい。パーオキサイド類の配合量が上記範囲より少ない場合は、架橋などを十分に進行させることができず、その結果、反撥性能が低下して、飛距離が小さくなり、耐

久性も悪くなる。また、パーオキサイド類の配合量が上記範囲より多くなると、オーバーキュアー（過架橋）となって脆くなるため、耐久性が悪くなる。

- [0071] 上記ゴム組成物には、共架橋剤がジアクリル酸亜鉛やジメタクリル酸亜鉛の場合に架橋助剤としても作用する酸化亜鉛を配合してもよいし、さらに必要に応じて、硫酸バリウムなどの充填剤、酸化防止剤、ステアリン酸亜鉛などの添加剤などを配合しても良い。

実施例

[0072] 実験例1

以下に本発明に基づく実施例について具体的に記載する。マイクロ構造は赤外吸収スペクトル分析によって行った。シス 740cm^{-1} 、トランス 967cm^{-1} 、ビニル 910cm^{-1} の吸収強度比からマイクロ構造を算出した。

- [0073] 分子量(Mw, Mn)は、GPC法:HLC-8220(東ソー社製)で測定し、標準ポリスチレン換算により算出した。
- [0074] トルエン溶液粘度(Tcp)は、ポリマー2.28gをトルエン50mlに溶解した後、標準液として粘度計校正用標準液(JIS Z8809)を用い、キャノンフェンスケ粘度計No. 400を使用して、25℃で測定した。
- [0075] 素ゴムムーニー粘度(ML_{1+4} , 100℃)は、JIS6300に準拠して測定した。
- [0076] ダイスウェルは、MPT(モンサント社製加工性試験機)により、温度80℃ダイ(D=1.5mm, L/D=1), 50/secの条件で押出し、その押出し物の断面積から算出し、比較例1を100として指数で評価した。指数が小さいほど寸法安定性は良好である。
- [0077] 硬度は、JIS-K6253に規定されている測定法に従って、デュロメーター式(タイプD)で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど硬度が高い。
- [0078] 20%引張応力・引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度500mm/minで測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど20%引張応力・引張強度が高く良好である。
- [0079] 反発弾性は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、トリプソ式で測定し、比較例1を100として指数で評価した。指数が大きいほど反発弾性が大きく良好である。

[0080] (実施例1～6、比較例1～5)

表1に示すポリブタジエンを用いて、ゴルフボール用ゴム組成物を製造した。表2に条件及び結果を示した。

[0081] [表1]

品名	試作品1	試作品2	試作品3	BR150	BR01	BR51	BR730	CB24
製造メーカー	宇部興産	宇部興産	宇部興産	宇部興産	JSR	JSR	JSR	Bayer
触媒系	Co	Co	Co	Co	Ni	Nd	Nd	Nd
ムーニー粘度	60	65	72	43	44	34	56	45
シス1,4含有量(%)	98	98	98	97	96	97	98	97
Mw(10^4)	63	69	71	54	63	52	73	60
Mn(10^4)	22	23	24	20	15	16	22	22
Mw/Mn	2.9	3.0	3.0	2.7	4.2	3.2	3.3	2.7
5%トルエン溶液粘度	200	205	190	75	150	150	290	140
Tcp/ML	3.3	3.2	2.7	1.8	3.4	4.4	5.2	3.1

[0082] [表2]

	実施例						比較例				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
試作品 1	70	50	50	50	50	—	—	—	—	100	—
試作品 2	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—
試作品 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50
BR150	—	—	—	—	—	—	100	50	50	—	—
BR01	30	50	—	—	—	50	—	50	—	—	—
BR51	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—
BR730	—	—	—	50	—	—	—	—	50	—	—
CB24	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	50
押出特性 表面状態*	△	○	○	△	○	△	△	○	△	×	×
ダイスウェル	85	92	94	82	96	90	100	105	98	80	95
硬度(JIS-D)	105	102	100	104	104	104	100	98	101	107	103
20%モジュラス	108	105	104	106	105	106	100	99	101	110	105
引張強度	101	101	100	103	100	99	100	100	102	90	95
反発弾性	105	102	104	105	104	104	100	98	100	105	103

*押出物の表面状態:○良好、△メルトフラクチャーあり、×メルトフラクチャーが激しい

その他配合剤

アクリル酸亜鉛

30

川口化学社製 アクターZA

ZnO

20

酸化亜鉛

老化防止剤

0.5

大内新興社製 ノクラック NS-5

DCP

2

ジクミルペルオキシド

160℃×15minプレス加硫

[0083] 実験例2

マイクロ構造、分子量(Mw, Mn)、トルエン溶液粘度(Tcp)、硬度、反発弾性は、実施例1と同様に測定した。

[0084] 素ゴム、配合物のムーニー粘度(ML_{1+4} 、100℃)は、JIS6300に準拠して測定し、配合物ムーニー粘度は比較例6を100として指数で評価した。指数が小さいほど粘度が低く加工性が良好である。

[0085] ロール加工性は、50℃の6インチロールに配合物を巻付け、その巻付き状態を目視で観察して判定した。

[0086] 引張強度は、JIS-K6251に規定されている測定法に従って、3号ダンベルで引張速度500mm/minで測定し、比較例6を100として指数で評価した。指数が大きい

いほど引張強度が高く良好である。

[0087] (実施例7～11、比較例6～8)

表3に示すポリブタジエンを用いて、ゴルフボール用ゴム組成物を製造した。表4に条件及び結果を示した。

[0088] [表3]

品名	BR700(A)	BR150	BR01(B)	BR51(B)	BR730(B)	CB24(B)
製造メーカー	宇部興産	宇部興産	JSR	JSR	JSR	Bayer
触媒系	Co	Co	Ni	Nd	Nd	Nd
ムーニー粘度	38	43	44	34	56	45
シス1.4含有量(%)	98	97	96	97	98	97
Mw(10^4)	49	54	63	52	73	60
Mn(10^4)	18	20	15	16	22	22
Mw/Mn	2.7	2.7	4.2	3.2	3.3	2.7
5%トルエン溶液粘度	87	75	150	150	290	140
Tcp/ML	2.3	1.8	3.4	4.4	5.2	3.1

[0089] [表4]

	実施例					比較例		
	7	8	9	10	11	6	7	8
BR700	70	50	50	50	50			
BR150						100	50	50
BR01	30	50					50	
BR51			50					
BR730				50				
CB24					50			50
配合物ML	92	95	93	105	96	100	101	100
ロール加工性	○	○	○	△	△	×	△	×
硬度(JIS-D)	102	99	98	102	102	100	98	101
引張強度(Mpa)	101	101	101	103	100	100	100	99
反発弾性(%)	103	101	102	103	103	100	98	101

* その他配合剤

アクリル酸亜鉛	30	川口化学社製 アクターZA
ZnO	20	酸化亜鉛
老化防止剤	0.5	大内新興社製 ノクラック NS-5
DCP	2	ジクミルペルオキシド

160°C×15minプレス加硫

請求の範囲

- [1] (A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度50～70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイシスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイシスポリブタジエン80～1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物。
- [2] (A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度30～42で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5～3.8のハイシスポリブタジエン20～99重量部、及び(B)コバルト系以外の触媒で合成されたムーニー粘度30～70のハイシスポリブタジエン80～1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物。
- [3] (A)のハイシスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0～5.0であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のゴム組成物。
- [4] (A)のハイシスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)が55万～70万、数平均分子量(Mn)が15万～30万であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のゴム組成物。
- [5] (B)のハイシスポリブタジエンの合成触媒がニッケル系或いはネオジウム系であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1乃至4いずれか記載のゴム組成物。
- [6] 請求項1乃至5いずれか記載のゴム組成物をゴム基材として用いていることを特徴とするゴルフボール

補正書の請求の範囲

JP 2005/022374

補正書の請求の範囲 [2006年4月20日(20.04.06)国際事務局受理: 出願当初の請求の範囲1-5は補正された; 出願当初の請求の範囲6は取り下げられた。
(1頁)]

- [1] (補正後) (A)コバルト系触媒で合成されたムーニー粘度50~70で且つ分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))が2.5~3.8のハイスポリブタジエン20~99重量部、及び(B)ニッケル系触媒又はネオジウム系触媒で合成されたムーニー粘度30~70のハイスポリブタジエン80~1重量部が含まれたベースポリマーに対し、共架橋剤が配合されていることを特徴とするゴム組成物。
- [2] (補正後) (A)のハイスポリブタジエンの5%トルエン溶液粘度(Tcp)とムーニー粘度(ML)の比(Tcp/ML)が2.0~5.0であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1記載のゴム組成物。
- [3] (補正後) (A)のハイスポリブタジエンの重量平均分子量(Mw)が55万~70万、数平均分子量(Mn)が15万~30万であることを特徴とする請求項1又は2記載のゴム組成物。
- [4] (補正後) (B)のハイスポリブタジエンの合成触媒がニッケル系或いはネオジウム系であり、且つシス1.4含有量が95%以上であることを特徴とする請求項1乃至3いずれか記載のゴム組成物。
- [5] (補正後) 請求項1乃至4いずれか記載のゴム組成物をゴム基材として用いていることを特徴とするゴルフボール。
- [6] (削除)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L9/00(2006.01), **C08K5/00**(2006.01), **A63B37/00**(2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A63B37/00-37/14, C08K3/00-13/08, C08L9/00-9/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-154033 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 27 May, 2003 (27.05.03), Claims 3, 4; examples & US 2003/0125450 A1	1-6
X	JP 2002-143348 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 21 May, 2002 (21.05.02), Claim 1; Par. No. [0023]; examples & US 2002/0052253 A1	2-6
Y	JP 2004-263094 A (Ube Industries, Ltd.), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims; examples (Family: none)	1, 3-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 January, 2006 (27.01.06)

Date of mailing of the international search report
07 February, 2006 (07.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022374

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-292667 A (Ube Industries, Ltd.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claims; examples (Family: none)	2, 3, 5, 6
Y	JP 2002-272877 A (Bridgestone Sports Co., Ltd.), 24 September, 2002 (24.09.02), Claims; examples (Family: none)	1-6
Y	JP 11-319151 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 24 November, 1999 (24.11.99), Claims; examples (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L9/00 (2006.01), C08K5/00 (2006.01), A63B37/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. A63B 37/00-37/14, C08K 3/00-13/08, C08L 9/00-9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-154033 A (住友ゴム工業株式会社) 2003.05.27, 請求項3, 4, 実施例 & US 2003/0125450 A1	1-6
X	JP 2002-143348 A (住友ゴム工業株式会社) 2002.05.21, 請求項1, O O 2 3 段落, 実施例 & US 2002/0052253 A1	2-6
Y	JP 2004-263094 A (宇部興産株式会社) 2004.09.24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1, 3-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.01.2006

国際調査報告の発送日

07.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

3347

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2004-292667 A (宇部興産株式会社) 2004. 10. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2, 3, 5, 6
Y	JP 2002-272877 A (ブリヂストンスポーツ株式会社) 2002. 09. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 11-319151 A (住友ゴム工業株式会社) 1999. 11. 24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-6